

**PCT**ORGANISATION MONDIALE DE LA PROPRIÉTÉ INTELLECTUELLE  
Bureau international

## DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITE DE COOPERATION EN MATIERE DE BREVETS (PCT)

(51) Classification internationale des brevets <sup>6</sup> : <b>C08K 3/26, 9/04, C10M 169/02 // (C10M 169/02, 113:08, 107:50)</b>		(11) Numéro de publication internationale: <b>WO 97/16480</b>
<b>A1</b>		(43) Date de publication internationale: 9 mai 1997 (09.05.97)
(21) Numéro de la demande internationale: PCT/FR96/01703 (22) Date de dépôt international: 30 octobre 1996 (30.10.96) (30) Données relatives à la priorité: 95/13109 31 octobre 1995 (31.10.95) FR (71) Déposant (pour tous les Etats désignés sauf US): RHONE POULENC CHIMIE [FR/FR]; 25, quai Paul-Doumer, F- 92408 Courbevoie Cedex (FR). (72) Inventeur; et (75) Inventeur/Déposant (US seulement): DALBE, Bernard [FR/FR]; 13, allée de Bretagne, F-69280 Saint-Genis-Laval (FR). (74) Mandataire: TROLLIET, Maurice; Rhône Poulenc Chimie, Direction de la Propriété Industrielle, Boîte postale 62, CRIT-Carières, F-69192 Saint-Fons Cédex (FR).		(81) Etats désignés: CA, CN, JP, MX, US, brevet européen (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).  Publiée <i>Avec rapport de recherche internationale. Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des revendications, sera republiée si de telles modifications sont reçues.</i>

(54) Title: ORGANOSILICONE PASTES AND GREASES

(54) Titre: PATES ET GRAISSES ORGANOSILICONES

(57) Abstract.

Organosilicone pastes and greases including at least one oily diorganopolysiloxane polymer with a dynamic viscosity at 25 °C of at least 500 mPa.s, and at least one alkali-metal or alkaline-earth metal carbonate, but no actual thixotropic agent, wherein said carbonate has a particle size of at most 0.5 µm and a high BET specific surface area of more than 5 m<sup>2</sup>/g, and is present in an amount of at least 20 wt % based on the total composition. The preparation method is carried out at a low temperature, e.g. 5-40 °C.

(57) Abrégé

Les pâtes ou graisses organosiliciques comprennent au moins un polymère huileux diorganopolysiloxanique ayant une viscosité dynamique à 25 °C au moins égale à 500 mPa.s et au moins un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, en l'absence d'agent thixotropant proprement dit, ce carbonate ayant une granulométrie inférieure ou égale à 0,5 µm et une surface spécifique BET élevée supérieure à 5 m<sup>2</sup>/g et étant présent à raison d'au moins 20 % en poids par rapport à la composition totale. Le procédé pour leur préparation est conduit à basse température, par exemple entre 5 et 40 °C.

# **UNIQUEMENT A TITRE D'INFORMATION**

Codes utilisés pour identifier les Etats parties au PCT, sur les pages de couverture des brochures publiant des demandes internationales en vertu du PCT.

AT	Arménie	GB	Royaume-Uni	MW	Malawi
AT	Autriche	GE	Géorgie	MX	Mexique
AU	Australie	GN	Guinée	NE	Niger
BB	Barbade	GR	Grèce	NL	Pays-Bas
BE	Belgique	HU	Hongrie	NO	Norvège
BF	Burkina Faso	IE	Irlande	NZ	Nouvelle-Zélande
BG	Bulgarie	IT	Italie	PL	Pologne
BJ	Bénin	JP	Japon	PT	Portugal
BR	Brsil	KE	Kenya	RO	Roumanie
BY	Bélarus	KG	Kirghizistan	RU	Fédération de Russie
CA	Canada	KP	République populaire démocratique de Corée	SD	Soudan
CF	République centrafricaine	KR	République de Corée	SE	Suède
CG	Congo	KZ	Kazakhstan	SG	Singapour
CH	Suisse	LJ	Liechtenstein	SI	Slovénie
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SK	Slovaquie
CM	Cameroon	LR	Libéria	SN	Sénégal
CN	Chine	LT	Lituanie	SZ	Swaziland
CS	Tchécoslovaquie	LU	Luxembourg	TD	Tchad
CZ	République tchèque	LV	Lettonie	TG	Togo
DE	Allemagne	MC	Monaco	TJ	Tadjikistan
DK	Danemark	MD	République de Moldova	TT	Trinité-et-Tobago
EE	Estonie	MG	Madagascar	UA	Ukraine
ES	Espagne	ML	Mali	UG	Ouganda
FI	Finlande	MN	Mongolie	US	Etats-Unis d'Amérique
FR	France	MR	Mauritanie	UZ	Ouzbékistan
GA	Gabon			VN	Viet Nam

## PATES ET GRAISSES ORGANOSILICONES

5 La présente invention a trait à des pâtes ou graisses organosiliciques ayant notamment un seuil d'écoulement et une résistance à la dégradation en milieu basique, acide et salin, à leur procédé de préparation et à leur emploi notamment dans le domaine alimentaire (lubrification, graisse à robinet, etc.).

10 Les graisses en silicone sont habituellement utilisées pour la lubrification de pièces travaillant sous des contraintes peu élevées, comme les robinets. Les pâtes en silicone servent également de pâtes de remplissage, notamment pour la protection de circuits électriques, ou comme amortisseur de chocs.

Dans le domaine des compositions élastomères silicones réticulables en particulier à froid, on a déjà proposé d'incorporer du carbonate de précipitation aux compositions.  
15 L'objectif est ici de conférer à la composition une consistance dans la cartouche et au moment de son application, avant le durcissement, et d'augmenter les propriétés mécaniques de l'élastomère.

Par ailleurs, la demande de brevet JP-A-52/146405 du 6 décembre 1977 a proposé une graisse lubrifiante composée d'une huile lubrifiante de faible viscosité (dans les  
20 exemples entre environ 110 et 220 mPa.s à 37,8° C), qui peut être une huile minérale, une huile de di-ester, une huile silicone ou un mélange d'huiles de natures différentes, d'un antirouille et de carbonate de calcium. La composition peut comporter jusqu'à 50 % en poids de carbonate de calcium, mais préférentiellement entre 20 et 30 %. Ce document, qui vise différentes sortes de graisses se distinguant par la nature de l'huile, vise essentiellement  
25 les huiles minérales. Aucun exemple ne porte sur l'application aux huiles silicones.

Aujourd'hui encore, les pâtes et graisses en silicone sont composées généralement d'une huile diorganopolysiloxanique exempte d'insaturations aliphatiques, de silice de combustion et d'un système thixotropant qui peut être par exemple une association d'acide borique et de polyols, des polyéthers, notamment glycols polyoxyalcoylés, ou encore une  
30 huile silicone  $\alpha, \omega$ -dihydroxylée de faible poids moléculaire. Les pâtes et graisses en silicone sont généralement préparées par un procédé à chaud, consistant à mélanger les différents constituants pendant plusieurs heures à 120°C environ.

La mise en oeuvre à haute température est nécessaire pour conférer la bonne rhéologie à la pâte et pour éviter une évolution défavorable de cette rhéologie dans le  
35 temps, mais dans certains cas l'on peut éprouver des difficultés à obtenir une rhéologie bien reproductible. En outre, allié à la complexité des systèmes thixotropants, il en résulte aussi des coûts de revient élevés, liés notamment à l'emploi de la température.

Le brevet DE-A-2 535 304 a proposé d'incorporer de 30 à 70 % en poids de carbonates naturels dans une résine silicone associée à un agent de durcissement. Le carbonate de calcium naturel est de préférence hydrophobe et de taille de particules inférieures à 10  $\mu\text{m}$ .

- 5 Le brevet JP-A-4/307058 propose un liquide hydrophobe à base d'huile ou de gomme silicone à laquelle on ajoute du carbonate de calcium naturel dont la taille de particules est de l'ordre de 45  $\mu\text{m}$ .

Toutefois, ces carbonates naturels broyés ayant une granulométrie supérieure au  $\mu\text{m}$  ne confèrent pas de seuil d'écoulement aux compositions auxquelles ils sont ajoutés.

- 10 La présente invention a pour objectif essentiel de proposer de nouvelles pâtes et graisses en silicone pouvant présenter un seuil d'écoulement élevé et stable dans le temps même à température élevée et qui puissent être préparées par un procédé à froid et dans des conditions de prix de revient peu élevé et nettement inférieur au prix de revient des pâtes et graisses en silicone de l'art antérieur.

- 15 Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer de telles pâtes et graisses présentant une résistance améliorée en milieu basique et acide et dans une ambiance marine.

Un autre objectif essentiel de l'invention est de proposer de telles pâtes et graisses qui puissent être utilisées sans risque dans le domaine de l'alimentaire.

- 20 Un autre objectif encore de l'invention est de proposer de telles pâtes et graisses dont le seuil d'écoulement puisse être ajusté de manière simple et reproductible à une valeur au moins égale à 20 Pa, cette propriété étant mesurée selon les indications données dans la description détaillée.

- La présente invention a donc pour objet une pâte ou graisse organosilicique comprenant au moins un polymère huileux diorganopolysiloxanique ayant une viscosité  
25 dynamique à 25°C au moins égale à 500 mPa.s et au moins un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, en l'absence d'un agent thixotropant proprement dit, c'est-à-dire d'un agent à caractère purement thixotropant de l'art antérieur, le carbonate ayant une granulométrie (diamètre moyen de particules) inférieure ou égale à 0,5  $\mu\text{m}$  et une surface spécifique BET élevée supérieure à 5 m<sup>2</sup>/g, et étant présent à raison d'au moins 20 %, de  
30 préférence de plus de 30 %, de préférence de 30 à 70 %, en poids par rapport à la composition totale, et plus préférentiellement de 35 à 45 % en poids.

- En effet, la Demanderesse a trouvé que, dans les conditions de l'invention, il était possible de remplacer les charges et agents thixotropants habituels par un composé unique qui est un carbonate tel que défini plus haut, et dont l'utilisation permet à la fois une mise  
35 en oeuvre à basse température et d'assurer les propriétés mécaniques des pâtes et graisses ainsi préparées et de leur conférer un seuil d'écoulement élevé et stable dans le temps même à température élevée. En outre, certains des carbonates selon l'invention sont parfaitement appropriés à une utilisation dans le domaine de l'alimentaire. Un autre

avantage résulte dans le fait que la pâte ou graisse obtenue présente une onctuosité améliorée.

Par mise en oeuvre à basse température, on entend conformément à l'invention que la mise en oeuvre puisse être effectuée entre 5 et 40°C, avantageusement à la température ambiante (entre 20 et 25°C environ).

Le polymère huileux aura de préférence une viscosité dynamique comprise entre 800 et 30 000 mPa.s et plus préférentiellement encore entre 900 et 15 000 mPa.s.

Le carbonate selon l'invention aura de préférence un diamètre moyen de particules ou granulométrie inférieur ou égal à 0,1 µm, plus préférentiellement compris entre 0,01 et 0,1 µm, et de préférence une surface spécifique BET allant de 10 à 70 m<sup>2</sup>/g, préférentiellement de 15 à 30 m<sup>2</sup>/g.

Il s'agira de préférence d'un carbonate de métal alcalino-terreux, préférentiellement de calcium.

Comme produit commercial convenant bien à la mise en oeuvre de l'invention, on peut citer les carbonates de précipitation.

Par carbonate selon l'invention, on entend un carbonate qui, comme c'est le cas des carbonates utilisés dans l'industrie, contiennent une certaine quantité d'humidité résiduelle d'hydratation, qui est généralement de l'ordre de 0,1 à 0,5 %.

Dans la présente demande, la viscosité des huiles est une viscosité dynamique newtonienne à 25°C mesurée à l'aide d'un viscosimètre BROOKFIELD selon les indications de la norme AFNOR NFT 76102 de mai 1982.

La surface spécifique BET est déterminée selon la méthode BRUNAUER, EMMET, TELLER décrite dans "The Journal of American Chemical Society, Vol. 80, page 309 (1938)" correspondant à la norme AFNOR NFT 45007 de novembre 1987.

De manière particulièrement préférée, comme cela est connu en soi pour améliorer la dispersibilité des carbonates dans un milieu hydrophobe, les carbonates selon l'invention sont traités, en particulier par des acides gras carboxyliques comme par exemple l'acide stéarique.

On a constaté que, de manière avantageuse, pour une granulométrie et une surface spécifique données, le seuil d'écoulement voit sa valeur augmenter avec le taux de carbonate, si bien que l'homme du métier pourra facilement adapter la composition aux applications prévues et aux seuils d'écoulement recherchés et obtenir des seuils d'écoulement très élevés. On peut également, pour un carbonate donné, jouer sur la viscosité du polymère huileux.

Les polymères huileux diorganopolysiloxaniques, qui sont les constituants de base des pâtes, répondent généralement à la formule suivante :



dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ne possédant pas d'insaturations aliphatiques et ayant au plus 10 atomes de carbone et le symbole n représente un nombre quelconque défini de manière à obtenir les viscosités définies plus haut.

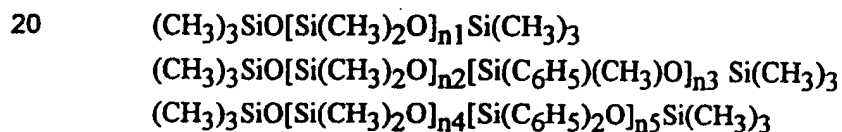
- 5 En dehors des motifs terminaux, ces polymères linéaires sont ainsi constitués essentiellement d'une succession de motifs de formule  $R_2SiO$  ; cependant, la présence d'une faible quantité d'autres motifs, tels que ceux de formules  $SiO_2$  et  $RSiO_{1,5}$ , n'est pas exclue à raison notamment d'au plus 1 % par rapport au nombre de motifs  $R_2SiO$ .

Les radicaux hydrocarbonés représentés par les symboles R sont choisis parmi

- 10 - les radicaux alcoyles ayant de 1 à 8 atomes de carbone tels que les radicaux méthyles, éthyles, propyles, butyles, pentyles, hexyles, éthyl-2 hexyles.  
- les radicaux aromatiques à un seul noyau benzénique ayant de 6 à 10 atomes de carbone tels que les radicaux phényles, tolyles, xylyles, éthylphényles, cuményles, butylphényles.

- 15 Toutefois, pour chaque molécule des polymères, de préférence 45 % au moins, et plus préférentiellement 80 % au moins, de l'ensemble des radicaux hydrocarbonés R sont des radicaux méthyles. Ils sont pour la plupart fabriqués industriellement par les fabricants de silicones.

A titre indicatif peuvent être cités comme polymères utilisables ceux représentés par les formules suivantes :



où

- 25 n1 à n5 seront choisis pour avoir les viscosités définies plus haut. Plus précisément, n1, n2 + n3 et n4 + n5 seront compris entre 200 et 1000.

- La présente invention permet d'obtenir des pâtes ou graisses ayant un seuil d'écoulement supérieur à 20 Pa et pouvant atteindre et dépasser des valeurs aussi élevées que 500 Pa, et cela d'une manière reproductible. Elle permet aussi de remplir les autres  
30 objectifs énoncés plus haut.

Les pâtes ou graisses selon l'invention peuvent encore incorporer d'autres charges minérales ou d'autres additifs usuels en fonction de l'application finale.

- L'invention a encore pour objet un procédé de préparation de ces pâtes et graisses, dans lequel on les met en oeuvre à basse température, de préférence comprise entre 5 et  
35 40°C. Selon une modalité avantageuse de l'invention, on ajoute progressivement le carbonate à l'huile silicone sous agitation et/ou l'on mélange à température ambiante, notamment pendant quelques heures, puis, éventuellement, l'on dégaze sous vide.

De manière plus générale, l'invention a encore pour objet l'utilisation de carbonate selon l'invention pour charger une pâte ou graisse silicone, notamment pour usage alimentaire, et pour lui conférer un seuil d'écoulement, le carbonate étant présent dans les quantités indiquées plus haut.

- 5 Pour l'usage alimentaire, il y a lieu d'utiliser des huiles et carbonates agréés pour le contact alimentaire selon les législations en vigueur. S'agissant des huiles, elles sont en particulier totalement méthylées.

L'invention va être maintenant décrite plus en détail à l'aide d'exemples de réalisation de l'invention non limitatifs et faisant ressortir d'autres particularités et avantages de  
10 l'invention.

On a fait varier le taux de carbonate de calcium entre 20 % et 40 % en poids dans la pâte. Différentes viscosités d'huile polydiméthylsiloxane à motifs triméthylsilyles terminaux ont été testées : entre 1000 et 10 000 mPa.s. Tous les essais ont été réalisés sans rajouter d'agent thixotropant ou de silice de combustion. On obtient à chaque fois une pâte blanche,  
15 onctueuse, présentant un seuil d'écoulement dont la valeur augmente avec le taux de carbonate de précipitation.

En parallèle, un essai a été réalisé avec un carbonate de calcium naturel broyé de surface spécifique BET d'environ 2 m<sup>2</sup>/g et de diamètre moyen de particules de 5 µm. Avec 40 % en poids de carbonate naturel, cette pâte ne présente pas de seuil d'écoulement.  
20

#### EXEMPLE 1 :

##### Préparation de pâtes au carbonate de précipitation :

Dans un malaxeur à bras (Meili), on introduit 2190 g d'une huile silicone polydiméthylsiloxane à groupements triméthylsilyles terminaux, de viscosité 10 000 mPa.s à  
25 25°C et on ajoute progressivement 939 g de carbonate de calcium de précipitation (Calofort S<sup>®</sup> de Rhône Poulenc ; diamètre moyen 0,07 µm et surface BET 23 m<sup>2</sup>/g). On mélange à température ambiante (22°C) pendant 2 heures jusqu'à l'obtention d'une pâte blanche homogène. On dégaze sous vide (30 mm de Hg, 3990 Pa) pendant 5 minutes. La pâte blanche ainsi préparée contient 30 % (en poids) de carbonate de précipitation.

30 On prépare par le même procédé des pâtes contenant 20 % et 40 % de Calofort S.

On prépare également une pâte dans les mêmes conditions (toujours avec la même huile) en remplaçant le Calofort S par du carbonate naturel broyé BLR3 de OMYA (diamètre moyen 5 µm et surface BET 2 m<sup>2</sup>/g). La pâte contient 40 % de carbonate BLR3.

##### Analyse des propriétés des pâtes :

##### Mesure du seuil d'écoulement :

Les mesures sont effectuées au rhéomètre à contrainte imposée Carri-med CS 100 (commercialisé par la société Carri-med) à 25°C, avec une géométrie cône/plan, diamètre

du cône 2 cm, angle 1°, suivant les spécifications du fabricant dans "Operations manual for the Carri-med CSL range of rheometers using version 5.0 software".

A partir des mesures, le seuil est calculé selon le modèle de Casson suivant les spécifications du Carri-med.

5

#### Seuil d'écoulement (CASSON) en Pa

	pâte avec 20 % de Calofort S	57
	pâte avec 30 % de Calofort S	300
10	pâte avec 40 % de Calofort S	1000
	pâte avec 40 % de BLR3	0,1

On constate que le seuil d'écoulement augmente avec le taux de carbonate de précipitation. Par contre, la pâte au carbonate naturel BLR3 ne présente pas de seuil d'écoulement.

15

#### Evolution de la rhéologie avec la température :

L'évolution du seuil d'écoulement des pâtes selon l'invention a été étudiée entre -10°C et +60°C : la rhéologie de la pâte avec 40 % de Calofort S ne varie pas sur la plage de température testée.

20

#### Stabilité des pâtes selon l'invention à haute température :

Par palier de 25°C par 24 heures, la pâte est amenée de 100°C à 200°C en étuve ventilée. Jusqu'à 150°C, on ne note pas de différences de propriétés (aspect, consistance). A 175°C, on remarque un changement d'aspect superficiel, mais pas d'évolution de la consistance. Après 24 heures à 200°C, l'évolution est identique à celle observée à 175°C ; par contre, après 100 heures à 200°C, on note un durcissement très important en surface et un épaississement du cœur de la pâte.

25

30

#### EXEMPLE 2 :

Préparation d'une graisse au carbonate de précipitation, avec une huile comme à l'exemple 1 mais avec une viscosité de 1000 mPa.s :

Dans un malaxeur à bras (Meili), on introduit cette huile silicone et on ajoute progressivement du carbonate de calcium de précipitation (Calofort S® de Rhône Poulenc). On mélange pendant 3 heures jusqu'à l'obtention d'une pâte blanche homogène. On dégaze sous vide (30 mm de Hg) pendant 5 minutes. On prépare ainsi une graisse contenant 35 % de Calofort S.

35



Cette graisse présente un seuil d'écoulement Casson à 25°C de 160 Pa.

Cette nouvelle graisse pourra être utilisée pour le graissage des robinets d'eau potable.

- 5 Les carbonates de précipitation utilisés conformément à l'invention permettent d'atteindre les différents objectifs que s'était fixée à l'invention. Il va de soi que pour l'ajustement des seuils d'écoulement à diverses applications, l'homme du métier pourra si nécessaire effectuer de simples essais de routine à partir des données et résultats présentés dans les exemples.

## REVENDICATIONS

1. Pâte ou graisse organosilicique comprenant au moins un polymère huileux diorganopolysiloxanique ayant une viscosité dynamique à 25 °C au moins égale à 500 mPa.s et au moins un carbonate de métal alcalin ou alcalino-terreux, en l'absence d'agent thixotropant proprement dit, ce carbonate ayant une granulométrie inférieure ou égale à 0,5 µm et une surface spécifique BET élevée supérieure à 5 m<sup>2</sup>/g et étant présent à raison d'au moins 20 % en poids par rapport à la composition totale.
2. Pâte ou graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le carbonate est présent à raison de plus 30 % en poids par rapport à la composition totale.
3. Pâte ou graisse selon la revendication 1, caractérisée en ce que le carbonate est présent entre 30 et 70 % en poids par rapport à la composition totale.
4. Pâte ou graisse selon la revendication 3, caractérisée en ce que le carbonate est présent entre 35 et 45 % en poids par rapport à la composition totale.
5. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisée en ce que le polymère huileux a une viscosité dynamique comprise entre 800 et 30 000 mPa.s.
6. Pâte ou graisse selon la revendication 5, caractérisée en ce que le polymère huileux a une viscosité dynamique comprise entre 900 et 15 000 mPa.s.
7. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisée en ce que le carbonate a une granulométrie inférieure ou égale à 0,1 µm.
8. Pâte ou graisse selon la revendication 7, caractérisée en ce que le carbonate a une granulométrie comprise entre 0,01 et 0,1 µm.
9. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisée en ce que le carbonate a une surface spécifique BET allant de 10 à 70 m<sup>2</sup>/g.
10. Pâte ou graisse selon la revendication 9, caractérisée en ce que le carbonate a une surface spécifique BET allant de 15 à 30 m<sup>2</sup>/g.
11. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 10, caractérisée en ce que le carbonate est un carbonate de métal alcalino-terreux.

12. Pâte ou graisse selon la revendication 11, caractérisée en ce que le carbonate de métal alcalino-terreux est un carbonate de calcium.

13. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 12, caractérisée en ce que le carbonate est un carbonate de précipitation.

14. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 13, caractérisée en ce qu'il s'agit d'un carbonate traité par l'acide stéarique.

15. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 14, caractérisée en ce que le polymère huileux diorganopolysiloxanique répond à la formule générale :



dans laquelle les symboles R, identiques ou différents, représentent des radicaux hydrocarbonés ne possédant pas d'insaturations aliphatiques et ayant au plus 10 atomes de carbone et le symbole n représente un nombre quelconque défini de manière à obtenir une viscosité au moins égale à 500 mPa.s.

16. Pâte ou graisse selon la revendication 15, caractérisée en ce que les symboles R représentent tous des groupes méthyles.

17. Pâte ou graisse selon l'une quelconque des revendications 1 à 16, caractérisée en ce qu'elle présente un seuil d'écoulement supérieur à 20 Pa.

18. Procédé de préparation d'une pâte ou graisse organosilicique selon l'une quelconque des revendications 1 à 17, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre la pâte ou graisse à basse température.

19. Procédé de préparation selon la revendication 18, caractérisé en ce que l'on met en oeuvre la pâte ou graisse entre 5 et 40 ° C.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PCT/FR 96/01703

<b>A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER</b> IPC 6 C08K3/26 C08K9/04 C10M169/02 //(C10M169/02,113:08, 107:50)		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
<b>B. FIELDS SEARCHED</b> Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C08K C10M		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
<b>C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT</b>		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE,A,20 51 889 (GENERAL ELECTRIC) 6 May 1971 see page 3, line X; claims 1,5 ---	1-4,7-16
X	US,A,5 186 849 (TOYA ET AL) 16 February 1993 see column 3, line 51 ---	1-4,7-14
A	DE,A,32 07 654 (SCHIEDEL) 28 October 1982 see claim 1 ---	1
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-231542 XP002003228 & JP,A,05 154 168 (SHOWA) , 22 June 1993 see abstract --- -/--	1-4,7-16
<div style="display: flex; justify-content: space-between;"> <span><input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.</span> <span><input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.</span> </div>		
<div style="display: flex;"> <div style="flex: 1;"> <p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> </div> <div style="flex: 1;"> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&amp;" document member of the same patent family</p> </div> </div>		
Date of the actual completion of the international search  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">13 February 1997</div>		Date of mailing of the international search report  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">12. 03. 97</div>
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+ 31-70) 340-3016		Authorized officer  <div style="text-align: center; font-weight: bold;">Lentz, J</div>

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No  
PC1/FR 96/01703

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-295652 XP002003229 &amp; JP,A,04 202 497 (TOSHIBA) , 23 July 1992 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-4,7-14
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-07026a XP002003230 &amp; JP,A,52 146 495 (KYODO) , 6 December 1977 see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4,7-16

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 96/01703

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE-A-2051889	06-05-71	FR-A- 2066469 GB-A- 1328361 NL-A- 7015311	06-08-71 30-08-73 27-04-71
US-A-5186849	16-02-93	JP-A- 4202497 JP-A- 5025394	23-07-92 02-02-93
DE-A-3207654	28-10-82	WO-A- 8203086 EP-A- 0059936 EP-A- 0073224 JP-A- 57168997 US-A- 4416790 US-A- 4686057	16-09-82 15-09-82 09-03-83 18-10-82 22-11-83 11-08-87

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PCT/FR 96/01703

## A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE

CIB 6 C08K3/26 C08K9/04 C10M169/02 //(C10M169/02,113:08,  
107:50)

Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB

## B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE

Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement)

CIB 6 C08K C10M

Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche

Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si cela est réalisable, termes de recherche utilisés)

## C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS

Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	DE,A,20 51 889 (GENERAL ELECTRIC) 6 Mai 1971 voir page 3, ligne X; revendications 1,5 ---	1-4,7-16
X	US,A,5 186 849 (TOYA ET AL) 16 Février 1993 voir colonne 3, ligne 51 ---	1-4,7-14
A	DE,A,32 07 654 (SCHIEDEL) 28 Octobre 1982 voir revendication 1 ---	1
X	DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 93-231542 XP002003228 & JP,A,05 154 168 (SHOWA) , 22 Juin 1993 voir abrégé --- -/--	1-4,7-16

☒ Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents

☒ Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe

### \* Catégories spéciales de documents cités:

- \*A\* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent
- \*E\* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date
- \*L\* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée)
- \*O\* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens
- \*P\* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée

- \*T\* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention
- \*X\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément
- \*Y\* document particulièrement pertinent l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier
- \*Z\* document qui fait partie de la même famille de brevets

Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée

13 Février 1997

Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale

12. 03. 97

Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale  
Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tél. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax (+31-70) 340-3016

Fonctionnaire autorisé

Lentz, J

# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Dem. Internationale No  
PC1/FR 96/01703

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 92-295652 XP002003229 &amp; JP,A,04 202 497 (TOSHIBA) , 23 Juillet 1992 voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1-4,7-14
X	<p>DATABASE WPI Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 78-07026a XP002003230 &amp; JP,A,52 146 495 (KYODO) , 6 Décembre 1977 voir abrégé</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1-4,7-16



# RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Dem. Internationale No

PCT/FR 96/01703

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)		Date de publication
DE-A-2051889	06-05-71	FR-A-	2066469	06-08-71
		GB-A-	1328361	30-08-73
		NL-A-	7015311	27-04-71
-----				
US-A-5186849	16-02-93	JP-A-	4202497	23-07-92
		JP-A-	5025394	02-02-93
-----				
DE-A-3207654	28-10-82	WO-A-	8203086	16-09-82
		EP-A-	0059936	15-09-82
		EP-A-	0073224	09-03-83
		JP-A-	57168997	18-10-82
		US-A-	4416790	22-11-83
		US-A-	4686057	11-08-87
-----				